

Dialog000310.LOG

1/5/1

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

011984230 **Image available**

WPI Acc No: 98-401140/199835

XRAM Acc No: C98-121566

XRFX Acc No: N98-312264

Heat treatment of group II-VI semiconductors - by forming group III donor film on single crystal of II-VI material and heating in closed vessel containing separated group II material

Patent Assignee: SUMITOMO ELECTRIC IND CO (SUME)

Inventor: HIROTA R

Number of Countries: 028 Number of Patents: 006

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Main IPC	Week
EP 856880	A2	19980805	EP 98300456	A	19980122	H01L-021/385	199835 B
CA 2227686	A	19980723	CA 2227686	A	19980122	H01L-021/477	199845
JP 10265299	A	19981006	JP 984857	A	19980113	C30B-029/48	199850
JP 2839027	B2	19981216	JP 984857	A	19980113	C30B-029/48	199904
US 5933751	A	19990803	US 9812545	A	19980123	H01L-021/00	199937
KR 98070705	A	19981026	KR 981874	A	19980122	C30B-001/00	199953

Priority Applications (No Type Date): JP 984857 A 19980113; JP 9710185 A 19970123

Patent Details:

Patent	Kind	Lang	Pg	Filing	Notes	Application	Patent
--------	------	------	----	--------	-------	-------------	--------

EP 856880	A2	E	12				
-----------	----	---	----	--	--	--	--

Designated States (Regional): AL AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI

LT LU LV MC MK NL PT RO SE SI

JP 10265299	A		8				
-------------	---	--	---	--	--	--	--

JP 2839027	B2		8	Previous Publ.			
------------	----	--	---	----------------	--	--	--

JP 10265299

Abstract (Basic): EP 856880 A

Heat-treating a group II-VI semiconductor comprises forming a film of a group III element or compound donor impurity on a single crystal of group II-VI semiconductor and charging this and the group II element into a closed vessel so that they are not in contact with one another. Also claimed is a method as above in which the single crystal is of ZnSe and Zn is placed in the closed chamber with it.

USE - In heat-treating doped II-VI single crystals for use in optoelectronic devices e.g. blue light-emitting diodes and laser diodes.

ADVANTAGE - Resistivity of the II-VI semiconductors is lowered without forming precipitates or deterioration of crystal quality.

Dwg. 1/5

Title Terms: HEAT; TREAT; GROUP; II-VI; SEMICONDUCTOR; FORMING; GROUP;

DONOR; FILM; SINGLE; CRYSTAL; II-VI; MATERIAL; HEAT; CLOSE; VESSEL;

CONTAIN; SEPARATE; GROUP; MATERIAL

Derwent Class: L03; U11; U12; V08

International Patent Class (Main): C30B-001/00; C30B-029/48; H01L-021/00;

H01L-021/385; H01L-021/477

International Patent Class (Additional): C30B-031/02; H01L-021/22;

H01S-003/18

File Segment: CPI; EPI

1/5/2

DIALOG(R)File 352:DERWENT WPI

(c) 2000 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010302435 **Image available**

WPI Acc No: 95-203695/199527

XRAM Acc No: C95-094269

XRFX Acc No: N95-159939

Producing low-resistant single crystal of substrate zinc selenide - by soaking zinc selenide single crystal in mixed melt of zinc@ melt and

1 ページ .



THIS PAGE BLANK (USPTO)

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2839027号

(45) 発行日 平成10年(1998)12月16日

(24) 登録日 平成10年(1998)10月16日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 3 0 B 29/48

C 3 0 B 29/48

31/02

31/02

H 0 1 L 21/22

H 0 1 L 21/22

P

H 0 1 S 3/18

H 0 1 S 3/18

請求項の数14(全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平10-4857

(22) 出願日 平成10年(1998)1月13日

(65) 公開番号 特開平10-265299

(43) 公開日 平成10年(1998)10月6日

審査請求日 平成10年(1998)6月11日

(31) 優先権主張番号 特願平9-10185

(32) 優先日 平9(1997)1月23日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 000002130

住友電気工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号

(72) 発明者 弘田 龍

大阪府大阪市此花区島屋一丁目1番3号

住友電気工業株式会社大阪製作所内

(74) 代理人 弁理士 萩原 亮一 (外2名)

審査官 五十棲 毅

(56) 参考文献 特開 平3-193700 (J P, A)

特開 平9-199801 (J P, A)

(58) 調査した分野(Int.Cl.⁶, D B名)

C30B 28/00 - 35/00

H01L 21/22

H01S 3/096 - 3/19

(54) 【発明の名称】 II-VI族化合物半導体の熱処理方法

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 II-VI族化合物半導体を密閉容器内で熱処理する方法において、II-VI族化合物単結晶表面に、ドナー不純物であるIII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜を形成した後、その単結晶と、該単結晶を構成するII族元素を前記密閉容器に入れ、両者が接触しない状態に保持して加熱することを特徴とする熱処理方法。

【請求項2】 密閉容器内でZnSe単結晶にIII族元素をドーブして低抵抗化するための熱処理方法において、ZnSe単結晶表面に、ドナー不純物であるIII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜を形成した後、その単結晶とZnを密閉容器内に入れ、両者が接触しない状態に保持して加熱することを特徴とする熱処理方法。

【請求項3】 II-VI族化合物単結晶表面にIII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜を形成した後、前記単

結晶を構成するII族元素、VI族元素又はII-VI族化合物の膜を形成し、次いで、加熱することを特徴とする請求項1又は2記載の熱処理方法。

【請求項4】 II-VI族化合物単結晶表面にIII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜を形成し、その上に別途作製したII-VI族化合物膜を密着させて加熱することを特徴とする請求項1又は2記載の熱処理方法。

【請求項5】 II-VI族化合物単結晶表面にIII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜を形成し、その上に別途作製したII-VI族化合物単結晶を密着させて加熱することを特徴とする請求項1又は2記載の熱処理方法。

【請求項6】 2枚のII-VI族化合物単結晶表面にそれぞれIII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜を形成し、該膜同士を密着させて加熱することを特徴とする請求項1又は2記載の熱処理方法。

【請求項 7】 II-VI 族化合物単結晶表面に III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成した後、その上に、III 族元素と反応しない材質の平板を密着させて加熱することを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の熱処理方法。

【請求項 8】 III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成した II-VI 族化合物単結晶表面を、該表面の凹の部分と凸の部分の高低差の面内平均値を 5000Å 以下にしたことを特徴とする請求項 4～7 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【請求項 9】 ドナー不純物となる III 族元素を前記密閉容器に封入した後、加熱することを特徴とする請求項 1～8 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【請求項 10】 前記 III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜厚を $100\sim 3000\text{Å}$ の範囲で形成することを特徴とする請求項 1～9 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【請求項 11】 前記密閉容器に封入する前記 II 族元素の重量を、前記密閉容器の内容積に対して $0.001\text{g}/\text{cm}^3$ 以上、前記 II 族元素重量を 10g 以下とすることを特徴とする請求項 1～10 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【請求項 12】 前記密閉容器の II-VI 族化合物単結晶部および密閉容器内の最低温度部の温度を $700\sim 1200^\circ\text{C}$ に加熱することを特徴とする請求項 1～11 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【請求項 13】 前記の熱処理終了後、 $10\sim 200^\circ\text{C}$ /分の冷却速度で冷却することを特徴とする請求項 1～12 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【請求項 14】 前記の熱処理終了後の冷却過程で、前記密閉容器の気密を保持する部分が最低温度にならない構造にして冷却することを特徴とする請求項 1～13 のいずれか 1 項に記載の熱処理方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、 ZnS 、 ZnSe 、 $\text{Se}_{1-x}\text{S}_x$ 、 $\text{Zn}_y\text{Cd}_{1-y}\text{Se}$ 等の II-VI 族化合物単結晶にドナー不純物である III 族元素をドーピングするための熱処理方法、特にアニール方法に関し、例えば青色発光素子などの光電子デバイスに利用される ZnSe バルク単結晶の低抵抗化に適したアニール方法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、 ZnSe 単結晶を低抵抗化する方法としては、 ZnSe 単結晶を Zn 融液中で加熱処理して低抵抗の ZnSe 単結晶を得ることが提案された (J. Phys. D: Appl. Phys., Vol. 9, 1976, pp. 799～810)。しかし、この熱処理方法では ZnSe 単結晶の転位密度が増大したり、クラックが発生するなど、結晶性が著しく悪化するという問題があった。この方法を追試すると、転位密度は熱処理前の 10^4cm^{-2} のオーダーから

熱処理後の 10^6cm^{-2} のオーダーに増加した。

【0003】また、 ZnSe 単結晶を低抵抗化するもう 1 つの方法としては、 ZnSe 単結晶を Zn と共にアンブル中に封入し、直接 Zn に接触しない状態で 1000°C 以上に加熱して処理することが提案された (特開平 3-193700 号公報)。しかし、この方法を追試すると、ドナー不純物を添加せずに、上記のように熱処理すると、 ZnSe 単結晶の結晶性に熱処理前と比較して劣化は見られなかったが、要求される低抵抗化を計るためには極めて長い時間が必要であり、普通の処理時間の程度では、 $0.5\sim 1\Omega\text{cm}$ 程度に低下するだけで、その値にもバラツキが生ずるという問題があった。

【0004】そして、上記の方法では、 Zn 蒸気が ZnSe 単結晶表面に凝縮して固化すると、 Zn と ZnSe 単結晶の熱膨張率の差によって、界面に応力が発生するため、 ZnSe 単結晶の結晶性が悪化する。また、得られる単結晶の比抵抗値は、化合物半導体成長時に取り込まれる微量のドナー不純物に大きく左右され、熱処理によってはドナー不純物の量を制御できないため、比抵抗値を十分に低下させることができず、かつ比抵抗値にバラツキを生ずる。

【0005】さらに、急激な冷却を施す場合は、 ZnSe 単結晶内に大きな温度勾配が生ずるため、 ZnSe 単結晶の結晶性が悪化する。仮に、蒸気源として III 族元素を使用しても蒸気圧が低いので、十分に ZnSe 単結晶内に拡散させることができず、十分な比抵抗値を得ることができない。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】そこで、本発明は、上記の問題点を解消し、結晶性を悪化させることなく、所望の比抵抗値の低抵抗化を可能にする II-VI 族化合物半導体の熱処理方法を提供しようとするものである。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、下記の構成を採用することにより、上記の課題の解決に成功した。

(1) II-VI 族化合物半導体を密閉容器内で熱処理する方法において、II-VI 族化合物単結晶表面に、ドナー不純物である III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成した後、その単結晶と、該単結晶を構成する II 族元素を前記密閉容器に入れ、両者が接触しない状態に保持して加熱することを特徴とする熱処理方法。

【0008】(2) 密閉容器内で ZnSe 単結晶に III 族元素をドーピングして低抵抗化するための熱処理方法において、 ZnSe 単結晶表面に、ドナー不純物である III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成した後、その単結晶と Zn を密閉容器内に入れ、両者が接触しない状態に保持して加熱することを特徴とする熱処理方法。

【0009】(3) II-VI 族化合物単結晶表面に III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成した後、前記単結晶を構成する II 族元素、VI 族元素又は II-VI 族化合物

物の膜を形成し、次いで、加熱することを特徴とする上記(1)又は(2)記載の熱処理方法。

【0010】(4) II-VI 族化合物単結晶表面に III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成し、その上に別途作製した II-VI 族化合物膜を密着させて加熱することを特徴とする上記(1)又は(2)記載の熱処理方法。

【0011】(5) II-VI 族化合物単結晶表面に III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成し、その上に別途作製した II-VI 族化合物単結晶を密着させて加熱することを特徴とする上記(1)又は(2)記載の熱処理方法。

【0012】(6) 2枚の II-VI 族化合物単結晶表面にそれぞれ III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成し、該膜同士を密着させて加熱することを特徴とする上記(1)又は(2)記載の熱処理方法。

【0013】(7) II-VI 族化合物単結晶表面に III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成した後、その上に、III 族元素と反応しない材質の平板を密着させて加熱することを特徴とする上記(1)又は(2)記載の熱処理方法。

【0014】(8) III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成した II-VI 族化合物単結晶表面を、該表面の凹の部分と凸の部分の高低差の面内平均値を 5000 Å 以下、好ましくは 0~1000 Å にしたことを特徴とする上記(4)~(7)のいずれか 1 つに記載の熱処理方法。

【0015】(9) 前記密閉容器に、ドナー不純物となる III 族元素を前記密閉容器に封入した後、加熱することを特徴とする上記(1)~(8)のいずれか 1 つに記載の熱処理方法。

【0016】(10) 前記 III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜厚を 100~3000 Å、好ましくは 250~1500 Å の範囲で形成することを特徴とする上記(1)~(9)のいずれか 1 つに記載の熱処理方法。

【0017】(11) 前記密閉容器に封入する前記 II 族元素の重量を、前記密閉容器の内容積に対して 0.001 g/cm³ 以上、前記 II 族元素重量を 10 g 以下とすることを特徴とする上記(1)~(10)のいずれか 1 つに記載の熱処理方法。

【0018】(12) 前記密閉容器の II-VI 族化合物単結晶部の温度を 700~1200℃、好ましくは 900~1170℃に、最低温度部を 700~1200℃、好ましくは 900~1150℃に加熱することを特徴とする上記(1)~(11)のいずれか 1 つに記載の熱処理方法。

【0019】(13) 前記の熱処理終了後、10~200℃/分、好ましくは 20~200℃/分の冷却速度で冷却することを特徴とする上記(1)~(12)のいずれか 1 つに記載の熱処理方法。

【0020】(14) 前記の熱処理終了後の冷却過程で、前記密閉容器の気密を保持する部分が最低温度にならない構造にして冷却することを特徴とする上記(1)~(13)の

いずれか 1 つに記載の熱処理方法。

【0021】

【発明の実施の形態】本発明では、II-VI 族化合物単結晶表面に、ドナー不純物である III 族元素又は III 族元素を含む化合物の膜を形成した後、その単結晶と該単結晶を構成する II 族元素を密閉容器内に入れ、両者が接触しない状態で加熱処理することにより、結晶性を悪化させることなく、II-VI 族化合物半導体単結晶の比抵抗値を容易に制御可能にした。

【0022】本発明の熱処理方法で処理する II-VI 族化合物単結晶は、ZnS、ZnS_xSe_{1-x}、Zn_yCd_{1-y}Se等を例示することができる。また、上記のドナー不純物である III 族元素は、Al、B、Ga、In等を例示することができる。III 族元素を含む化合物は、Al₂O₃、B₂O₃、Ga₂O₃、In₂O₃等を例示することができる。

【0023】以下、II-VI 族化合物単結晶については、青色発光素子など光電子デバイスに用いる ZnSe 単結晶を例にして説明する。ZnSe 単結晶中の Zn 空孔は、アクセプターとして働くことが知られており、低抵抗化のためには、ドナー不純物の拡散により生ずる n 型キャリアを低減させないように、Zn を熱処理によって拡散させて Zn 空孔を減少させることにより、アクセプター濃度を低減させることが必要である。

【0024】そこで、本発明では、熱処理前に予め Al 等の III 族元素を含む膜を ZnSe 単結晶表面に形成することにより、転位密度の増加など結晶性の悪化を引き起こさないように、III 族元素の前記の膜厚で制御し、かつ、所望の比抵抗値を得るのに必要な拡散量を前記の膜厚で制御することができる。

【0025】また、II 族元素、例えば Zn 蒸気中で熱処理することにより、Zn が ZnSe 単結晶中に拡散して Zn 空孔を減少する。その結果、拡散した Al 等の III 族元素のうち、活性化するものの割合が増加することによって、n 型キャリアが増加し、所望の比抵抗値を得ることができる。また、その際に Zn を ZnSe 単結晶表面と接触しないように密閉容器、例えば石英反応管、又は石英アンブル中に配置することにより、熱処理後の ZnSe 単結晶表面への Zn の付着を防止することができる。その結果、クラック発生などの ZnSe 単結晶の結晶性の悪化を抑制することができる。また、融液中の熱処理に比べて少量の金属の使用ですむため、石英アンブルの割れを簡単に防止することができ、所望の比抵抗値を再現性良く得ることができる。

【0026】図 1 は、上記の方法を実施するための熱処理装置であり、予め表面に III 族元素を含む膜を形成した ZnSe 単結晶を穴空きの平板状石英部品の上に載せて石英反応管内に置き、該反応管の底部に金属 Zn を置いて反応管を封止した後、熱処理炉内に挿入し、所定の温度に加熱して熱処理を施す。

【0027】本発明では、ZnSe単結晶表面にIII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜を形成した後、Zn、Se又はZnSeの膜を形成することにより、熱処理前に大気にさらされる際のIII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜の酸化を防止することができ、ZnSe単結晶内に有効に拡散するIII族元素の量をより正確に制御することができる。また、Zn、Se又はZnSeの膜を形成した場合、熱処理中のIII族元素の散逸を防ぐことができる。これらの膜は通常0.05～5 μ mの厚さに蒸着により形成する。

【0028】一方、Zn、Se又はZnSeの膜を形成しない場合は、ZnSe単結晶表面に形成された膜からIII族元素が、熱処理中に脱離し、密閉容器の最低温度部分に凝縮するか、容器を構成する石英と反応するため、ZnSe単結晶表面のIII族元素量が減少し、ZnSe単結晶への拡散量を正確に制御することが難しくなる。

【0029】そこで、本発明では、前記膜の上に別途作製したZnSe膜を密着させて熱処理することにより、熱処理中に前記膜からIII族元素の散逸を大幅に防ぐことができ、その結果、III族元素をZnSe単結晶中に有効に拡散させることができ、かつ拡散量を容易に制御することができ、得られるZnSe単結晶の比抵抗値を正確に制御することが可能になった。また、所望の比抵抗値を得るために必要な膜厚を薄くできるため、熱処理後の転位密度の増加等の結晶性の悪化を著しく抑制することができる。

【0030】また、本発明では、前記の別途作製のZnSe膜の代わりに、ZnSe単結晶、又は、予め表面にIII族元素を含む膜を形成したZnSe単結晶を密着させ、後者においては、III族元素を含む膜同士を密着させて熱処理することにより、熱処理中に前記膜からIII族元素の散逸を防ぐとともに、III族元素を含む膜を挟む2つのZnSe単結晶にIII族元素を同時にドーブして熱処理することができる。なお、ZnSe単結晶を3つ以上重ねて熱処理をすることも可能である。

【0031】図2は、上記の方法を実施するための熱処理装置であり、予めZnSe単結晶表面にIII族元素を含む膜を形成し、別途、III族元素を含む膜を有するZnSe単結晶を作製し、III族元素を含む膜同士を密着した状態で石英部品の上に載せて石英反応管内に置き、該反応管の底部に金属Znを置いて反応管を封止した後、熱処理炉内に挿入し、所定の温度に加熱して熱処理を施すものである。

【0032】また、熱処理中に前記膜からIII族元素の散逸を防ぐもう1つの方法としては、III族元素と反応しない材質の平板を前記膜上に密着させて熱処理する方法がある。図3は、上記の方法を実施するための熱処理装置であり、図2のZnSe単結晶膜の代わりにカーボンコートした石英板を密着させたものであり、石英反応管

内に図2と同様に置き、該反応管の底部に金属Znを置いて反応管を封止した後、熱処理炉内に挿入し、所定の温度に加熱して熱処理を施す。

【0033】そして、III族元素含有膜を形成するZnSe単結晶は、その表面の凹部と凸部の高低差が面内平均値で5000Å以下のものを使用して、III族元素含有膜の平坦性を確保することにより、ZnSe膜、ZnSe単結晶、表面にIII族元素を含む膜を形成したZnSe単結晶又は上記の不活性な石英板を密着させるときの密着性を向上させることができる。その結果、前記膜からIII族元素の散逸を一層少なくすることができ、かつ、所望の比抵抗値を得るために必要なIII族元素含有膜の膜厚を薄くすることができるため、熱処理後の転位密度の増加など結晶性の悪化を一層抑制することができる。

【0034】熱処理中に前記膜からIII族元素の散逸を防ぐ別の方法としては、石英アンブル中にドナー不純物となるIII族元素を入れておくことにより、熱処理の際にZnSe単結晶表面のIII族元素含有膜からIII族元素の蒸発を抑制し、得られるZnSe単結晶の比抵抗値をより正確に制御することができる。図4は、上記の方法を実施するための熱処理装置であり、図1の装置の底部にIII族元素を追加して置き、反応管を封止した後、熱処理炉内に挿入し、所定の温度に加熱して熱処理を施すものである。

【0035】ZnSe単結晶表面に形成するIII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜の厚さは、100～3000Åの範囲が適当である。膜厚が100Åより薄いと、蒸着装置等からZnSe単結晶を大気中に取り出すときに、膜中のIII族元素の酸化する量が全体の蒸着量に対して大きな割合を占めるため、ZnSe単結晶中に拡散するIII族元素の量にバラツキが生ずることがある。また、熱処理中にZnSe単結晶表面から脱離して石英アンブルの最低温度部分にIII族元素が凝縮したり、アンブルの石英と反応するため、熱処理時間が長くなるほどZnSe単結晶表面のIII族元素の量が少なくなり、ZnSe単結晶中に拡散するIII族元素の量のバラツキの原因となる。

【0036】他方、膜厚が3000Åより厚いと、熱処理の際にZnSe単結晶と膜の熱膨張係数の差によって、膜とZnSe単結晶の界面において応力が発生すると共に、III族元素の拡散量が必要以上に多くなり過ぎ、結晶性を悪化する原因となる。

【0037】石英アンブル中に封入するII族元素、例えばZn重量は、アンブルの内容積に対して0.001g/cm³以上でZn重量を10g以下にすることが好ましい。ZnSe単結晶内のZn空孔を低減するために、熱処理の際に石英アンブル内には熱処理温度における最大のZn蒸気圧が発生することが望ましい。例えば1000℃のZnの飽和蒸気圧を発生させるZnの重量は

1. $4 \times 10^{-9} \text{ g/cm}^3$ 程度であり、実際には Zn の表面は大気にさらされて酸化しているため、 0.001 g/cm^3 以上が必要である。また、冷却時のアンプルの割れを防ぐために 10 g 以下の重量に抑える必要がある。

【0038】熱処理時の石英アンプルの ZnSe 部の温度は、 $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ に、最低温度部を $700 \sim 1200^\circ\text{C}$ の範囲が適当である。石英は 1200°C で軟化するためアンプル全体の温度は 1200°C 以下で熱処理する必要がある。ZnSe は、相転移温度が約 1425°C であり、 1200°C ではかなり柔らかくなっていると考えられる。よって、自重による結晶性の悪化を防ぐために、ZnSe 部は 1200°C 以下で熱処理する必要がある。

【0039】また、アンプル内で Zn 雰囲気中の熱処理を行う際に Zn の蒸気圧を規定する最低温度部が 1200°C を超えると Zn の蒸気圧でアンプルが破裂する危険性がある。従って、最低温度部も 1200°C 以下とすることが必要である。また、石英アンプルを 700°C より低くすると、実用的な熱処理時間では Zn、及び Al 等の III 族元素を十分に ZnSe 単結晶中に拡散させることができず、比抵抗値を十分に低減させることができない。

【0040】熱処理後の冷却速度は、 $10 \sim 200^\circ\text{C}/\text{分}$ の範囲が適当である。Zn 雰囲気中での熱処理では高温で Zn 空孔が減少し、低温では増加する。Zn 空孔が減少するとアクセプター濃度が減少するので、その状態を保持したまま急激に冷却する方が比抵抗値を減少させる効果は大きい。しかし、急激な冷却は単結晶中の熱歪みを増大するので、結晶性の悪化を招かないような上記の範囲の速度で冷却することが好ましい。

【0041】なお、密閉容器の気密を保持する部分が冷却過程で密閉容器内の最低温度にならない構造を採用することが好ましい。石英アンプルを用いるときには、Zn と石英の界面で発生する応力を低減するためにカーボンコートを施す方法があるが、上記の構造を採用することにより、気密保持部分に Zn の凝固を防止し、Zn と石英の熱膨張係数の差による応力で気密が破られることがないようにすることが望ましい。例えば、密閉容器内で最低温度になる底部に石英板を設けたり、封止部を 2 重にすることにより、気密保持部に Zn の凝固を防止することが好ましい。この方法によれば、カーボンコートを施す方法と比べて気密の保持性が高く、工程の大幅な簡略化を可能にする。図 5 は、上記の方法において、冷却時に密閉容器内で最も早く最低温度になる底部に石英板を設けた熱処理装置である。

【0042】

【実施例】

【実施例 1】ZnSe 単結晶を (100) 面に平行にスライサーで切断し、 10 mm 角で厚さ 1 mm の板状結晶を得

た。この板状結晶の比抵抗値は、高抵抗のためホール測定法では測定することができず、ホール測定法の測定範囲の上限値 $10^5 \Omega \text{ cm}$ を超えていた。転位密度は表面を鏡面研磨後、ブロムメタノールでエッチングし、現れるエッチピット密度 (EPD) によって評価した。熱処理前の転位密度は 50000 cm^{-2} であった。また、蒸着する面は、鏡面研磨を施しておらず、面内全体にわたる凹凸を触針式段差計で測定したところ、凹の部分と凸の部分の高低差で面内平均値が 8500 \AA であった。

【0043】この結晶表面を十分に洗浄した後、 $1 \times 10^{-6} \text{ Torr}$ の真空槽内で表面全体に Al を 1000 \AA 厚さに蒸着した。この板状結晶と 0.1 g の Zn を内容積 15 cm^3 の石英アンプル中に封入し、真空度が $2 \times 10^{-8} \text{ Torr}$ になった時にアンプルを封止した。その後、このアンプルを均一な温度プロファイルに設定した電気炉に投入して熱処理を行った。熱処理温度は 950°C 、7 日間熱処理した後、 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ の速度で室温まで冷却した。

【0044】熱処理後、蒸着した Al は、結晶内部へ拡散し、かつ熱処理中に結晶表面から脱離することによって目視では確認できないレベルまで少なくなっていた。その結果、従来法による融液中で熱処理を行う場合と比べて、結晶表面で発生する応力は著しく少なくなったと考えられる。また、結晶の両面から $100 \mu\text{m}$ づつ鏡面研磨を行い、表面を観察したところ、クラックは全く発生していなかった。熱処理後の ZnSe 単結晶の比抵抗値 (ホール測定) は $0.05 \Omega \text{ cm}$ であった。また、EPD 観察の結果、転位密度は 10^5 cm^{-2} であった。

【0045】【実施例 2】実施例 1 において、Al 蒸着膜厚のみを変化させた以外は、実施例 1 と同様にして熱処理を行ったところ、蒸着膜厚を 100 \AA にすると比抵抗値が $0.08 \Omega \text{ cm}$ で、転位密度は $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ と熱処理前に比べて増加しなかった。蒸着膜厚を 3000 \AA にすると、比抵抗値が $0.02 \Omega \text{ cm}$ で転位密度は実施例 1 と同じ 10^5 cm^{-2} と、熱処理前に比べて増加した。

【0046】比較のために、蒸着膜厚を 5000 \AA にすると、比抵抗値は $0.02 \Omega \text{ cm}$ と低減したが、転位密度は 10^6 cm^{-2} に増加し、結晶性が著しく悪化した。また、蒸着膜厚を 50 \AA にすると、比抵抗値は $0.2 \Omega \text{ cm}$ で、転位密度は $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ であり、結晶性の悪化は認められなかったが、比抵抗値は十分に低減しなかった。

【0047】【実施例 3】実施例 1 において、ZnSe 単結晶表面に Al 蒸着後、Zn、Se、ZnSe をそれぞれ 1000 \AA の厚さに蒸着した以外、実施例 1 と同様にして 3 種の実験を行ったところ、いずれも、比抵抗値が $0.03 \Omega \text{ cm}$ で実施例 1 よりも良好であり、転位密度は熱処理前の $5 \times 10^4 \text{ cm}^{-2}$ から 10^5 cm^{-2} となり、実施例 1 と同様であった。

【0048】〔実施例4〕実施例1において、石英アンブルに入れるZnの重量を 0.0005 g/cm^3 に変更した以外は、実施例1と同様にして実験を行ったところ、比抵抗値は $0.2\ \Omega\text{ cm}$ となり、気密は破れなかったが、実施例1に比べてZnSe単結晶が十分に低抵抗化しなかった。Znの重量が 0.005 g/cm^3 の場合は、比抵抗値は $0.05\ \Omega\text{ cm}$ であり、気密は破れなかった。また、Znの重量を 10 g に変更して同様に実験したところ、比抵抗値は $0.05\ \Omega\text{ cm}$ となり、やはり気密は破れなかった。転位密度は、いずれも熱処理前の $5 \times 10^4\text{ cm}^{-2}$ から 10^5 cm^{-2} に増加し、実施例1と同様であった。

【0049】比較のために、Znの重量を 20 g に変更して同様に実験したところ、石英アンブルにクラックが発生し、気密が破れた。また、比抵抗値は $0.3\ \Omega\text{ cm}$ であり、ZnSe単結晶が十分に低抵抗化しなかった。この理由は、冷却過程において気密が破れ、ZnSe単結晶が高温であるにもかかわらず十分なZn蒸気圧の下におかれなかったため、ZnSe単結晶中のZn空孔の濃度が増加し、アクセプター濃度が増加したためと思われる。

【0050】〔実施例5〕実施例1において、密閉容器に 0.3 g のAlを入れた以外は、実施例1と同様にして実験を行ったところ、比抵抗値は $0.03\ \Omega\text{ cm}$ となり、実施例1より低減した。また、転位密度は 10^5 cm^{-2} に増加し、実施例1と同様であった。

【0051】〔実施例6〕実施例1において、熱処理温度を実施例1の 950°C から 700°C に変更した以外は、実施例1と同様にして実験を行ったところ、比抵抗値は $0.08\ \Omega\text{ cm}$ で転位密度は 10^5 cm^{-2} と良好な結晶が得られた。比較のために、熱処理温度を 650°C にすると、比抵抗値は $0.6\ \Omega\text{ cm}$ で転位密度は 10^5 cm^{-2} となり、転位密度の増加はいずれも実施例1と同様であったが、十分に比抵抗値を低減することはできなかった。実施例1において、熱処理温度を均熱プロファイルからZnSe部を 1300°C 、最低温度部を 1000°C とする均熱でない温度プロファイルに変更した以外は、実施例1と同様にして実験を行ったところ、比抵抗値は $0.05\ \Omega\text{ cm}$ で転位密度は 10^6 cm^{-2} になり、結晶性が悪化した。

【0052】〔実施例7〕実施例1において、熱処理後の冷却速度を実施例1の $10^\circ\text{C}/\text{分}$ から $1^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $60^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $200^\circ\text{C}/\text{分}$ 、 $300^\circ\text{C}/\text{分}$ に変更した以外は、実施例1と同様にして実験を行ったところ、比抵抗値は順に $0.1\ \Omega\text{ cm}$ 、 $0.04\ \Omega\text{ cm}$ 、 $0.03\ \Omega\text{ cm}$ 、 $0.03\ \Omega\text{ cm}$ であり、 $1^\circ\text{C}/\text{分}$ の場合を除いて十分な低抵抗な結晶を得ることができた。また、転位密度は順に、増加せず、 10^5 cm^{-2} に増加、 10^5 cm^{-2} に増加、 $8 \times 10^5\text{ cm}^{-2}$ に増加となり、 $60^\circ\text{C}/\text{分}$ 及び $200^\circ\text{C}/\text{分}$ の場合は実施例1と同様であったが、 3

$00^\circ\text{C}/\text{分}$ の場合は転位密度が大きく増加して結晶にクラックが発生していた。

【0053】〔実施例8〕実施例1において、冷却時に石英アンブルの最低温度となる底板の上に石英板を設置してその上にZnを置いた以外は、実施例1と同様にして実験を行ったところ、石英板の上にZnが固化し、平板にはクラックが発生したが、石英アンブルにはZnが付着せず、密閉容器の気密が保持された。比較のために、実施例1と同じ条件で繰り返し 10 回実験を行ったところ、いずれも密閉容器の気密は破れなかったが、 10 回のうち 2 回はZnが固化した石英アンブルの部位に微小なクラックが入っており、密閉容器の気密が破れる恐れがあった。

【0054】〔実施例9〕実施例1と同様の方法で、熱処理前の転位密度が $5 \times 10^4\text{ cm}^{-2}$ で、凹凸の面内平均値が 8500 \AA であり、厚さ 1 mm のZnSe単結晶基板を 2 枚準備し、前記ZnSe単結晶基板上に形成されるAl蒸着膜の厚さを変化させ、Al膜同士を対向するように 2 枚のZnSe単結晶基板を密着させた以外は、実施例1と同様にして実験を行った。その結果、 2 枚のZnSe単結晶基板の特性は全く等しく、Alの蒸着膜厚が 100 \AA の場合は、比抵抗値が $0.06\ \Omega\text{ cm}$ 、転位密度は $5 \times 10^4\text{ cm}^{-2}$ と熱処理前に比べて増加が認められなかった。Alの蒸着膜厚が 500 \AA の場合は、比抵抗値が $0.04\ \Omega\text{ cm}$ で、転位密度は増加しなかった。Alの蒸着膜厚が 1000 \AA の場合は、比抵抗値が $0.03\ \Omega\text{ cm}$ で、転位密度は 10^5 cm^{-2} に増加し、実施例1と同様であった。

【0055】〔実施例10〕実施例1の方法でZnSe単結晶の表面にAlを 500 \AA の厚さに蒸着した後、カーボンコートをした石英板をAl蒸着面に密着させた以外は、実施例1と同様にして実験を行った。その結果、比抵抗値が $0.04\ \Omega\text{ cm}$ で、転位密度は増加しなかった。Alの蒸着膜厚が 500 \AA の場合は、比抵抗値が $0.04\ \Omega\text{ cm}$ で、転位密度は熱処理前の $5 \times 10^4\text{ cm}^{-2}$ で増加は認められなかった。

【0056】〔実施例11〕ZnSe単結晶をスライサーで切断した後研磨してAl蒸着面の平坦性を、実施例1の測定方法で凹凸の高低差が面内平均値が 5000 \AA にし、Alの蒸着膜厚を 500 \AA にした以外は、実施例9と同様にして実験を行った。その結果、比抵抗値が $0.03\ \Omega\text{ cm}$ となり、実施例9の 1000 \AA 蒸着した場合と同じであった。転位密度は熱処理前に $5 \times 10^4\ \Omega\text{ cm}$ であったが増加は認められず、実施例9よりも好ましい結果となった。

【0057】

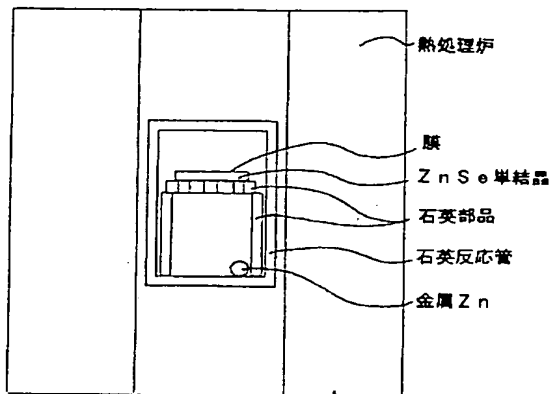
【発明の効果】本発明は、上記の構成を採用することにより、結晶内に析出物を発生させることなく、結晶性を悪化させることなく、II-VI族化合物半導体を所望の比抵抗値に低抵抗化させることが可能になった。

【図面の簡単な説明】

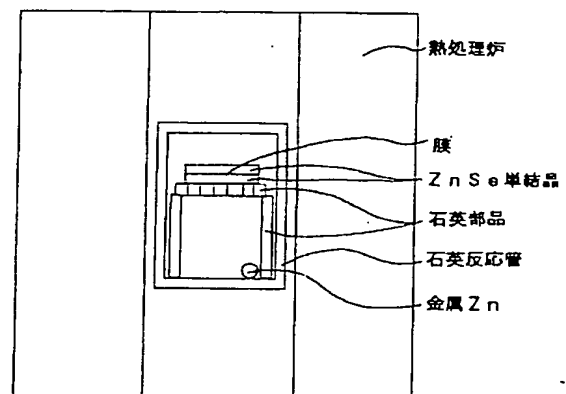
【図1】 本発明の熱処理方法を実施するための装置の概念図であり、ZnSe単結晶表面に、ドナー不純物のII族元素又はIII族元素を含む化合物の膜を形成し、石英反応管に金属Znと共に封入して熱処理する装置である。

【図2】 図1の装置において、ZnSe単結晶表面のII族元素又はIII族元素含有化合物の膜の上にZnSe単結晶を密着させて熱処理する装置である。

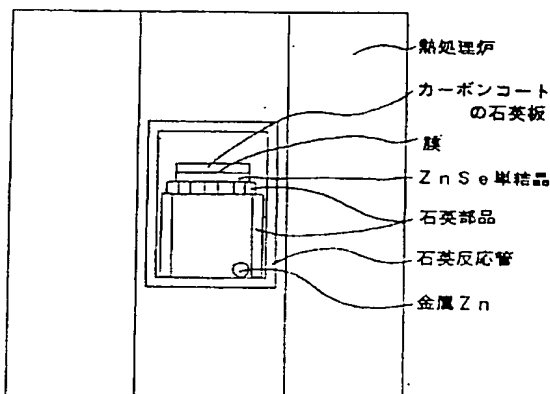
【図1】



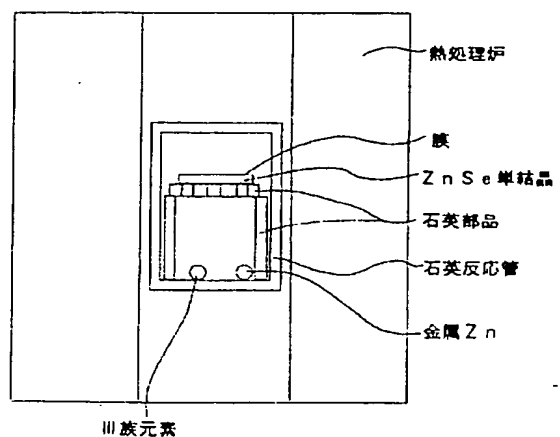
【図2】



【図3】



【図4】



【図 5】

